Document made available under the **Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/006122

International filing date:

30 March 2005 (30.03.2005)

Document type:

Certified copy of priority document

Document details:

Country/Office: JP

Number:

2004-098502

Filing date:

30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark:

Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 3月30日

出願番号 Application Number:

特願2004-098502

[ST. 10/C]:

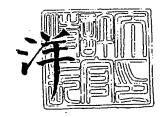
[JP2004-098502]

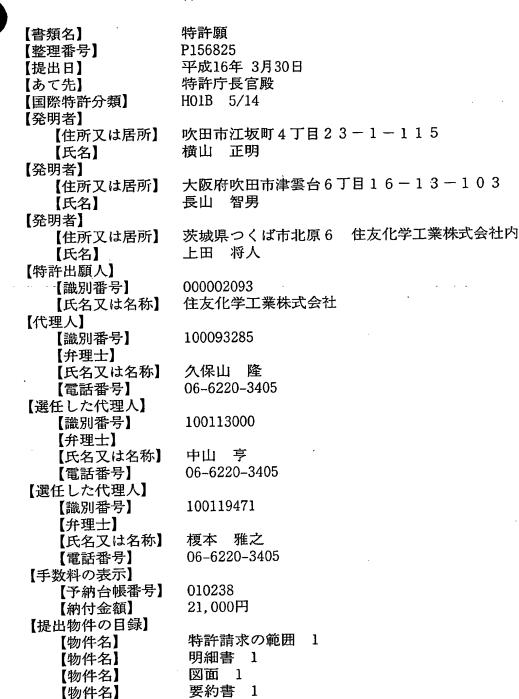
出 願 人
Applicant(s):

住友化学株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 3月 2日

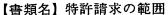






0212949

【包括委任状番号】



【請求項1】

導体パターンを有するパターニング基板であって、

導電性基板(A)上に有機ポリシランからなる層(B)を形成し、

該層(B)の所定領域に、放射線を照射して、

当該領域の層(B)を構成する有機ポリシランを酸化させ、

その後、少なくとも層(B)の当該領域の上に、導電性ポリマーと水および/または親水 性溶媒とを含有する溶液を塗布することにより導電性ポリマーを含有する層(C)を形成 するとともに、上記領域の層(B)に導電性ポリマーを含浸させることにより、層(C) と基板(A)とを導通させることにより調整される導体パターンを有するパターニング基 板。

【請求項2】

放射線の照射が、シャドウマスクパターンを通して行われてなることを特徴とする請求 項1記載のパターニング基板。

【請求項3】

放射線照射領域の層(B)を構成する有機ポリシランを酸化させた後に、当該領域以外 の層(B)の表面を親水化させてなることを特徴とする請求項1記載のパターニング基板

【請求項4】

導電性基板 (A) 上に、有機ポリシランに放射線を照射することにより生成する有機ポ リシランの酸化物および導電性ポリマーを含有する照射領域と、該有機ポリシランからな る非照射領域とからなる層(B)を有し、当該層(B)の少なくとも当該照射領域の上に、 該導電性ポリマーを含有する層(C)を有することを特徴とするパターニング基板。

【請求項5】

導電性ポリマーがポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体を 含むことを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のパターニング基板。

【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載のパターニング基板を用いたことを特徴とする有機エレ クトロルミネッセンス素子。

【請求項7】

請求項1~5のいずれかに記載のパターニング基板を用いたことを特徴とする有機トラ ンジスタ。

【請求項8】

請求項1~5のいずれかに記載のパターニング基板を用いたことを特徴とする有機光セ ンサー。

【請求項9】

請求項1~5のいずれかに記載のパターニング基板を用いたことを特徴とする有機太陽

【請求項10】

請求項1~5のいずれかに記載のパターニング基板を用いたことを特徴とする光ー光変 換デバイス。

【請求項11】

導体パターンを有するパターニング基板の製造方法であって、

導電性基板(A)上に有機ポリシランからなる層(B)を形成し、

該層 (B) の所定領域に、放射線を照射して、

当該領域の層(B)を構成する有機ポリシランを酸化させ、

その後、少なくとも層 (B) の当該領域の上に導電性ポリマーと水および/または親水性 溶媒とを含有する溶液を塗布することにより導電性ポリマーを含有する層(C)を形成す るとともに、当該領域の層 (B) に導電性ポリマーを含浸させることにより層 (C) と基 板 (A) とを導通させることにより導体バターンを調整するパターニング基板の製造方法

出証特2005-3017092



放射線照射領域の層(B)を構成する有機ポリシランを酸化させた後に当該領域以外の層(B)の表面を親水化させてなることを特徴とする請求項11記載の製造方法。



【発明の名称】パターニング基板とその製造方法

【技術分野】

[0001]

本発明は、導電性基板上に導電性ポリマーの導体パターンを有するパターニング基板お よびその製造方法に関する。

【背景技術】

[0002]

導電性基板の上に、ポリチオフェン、ポリアニリンなど導電性ポリマーの導体パターン を有するパターニング基板は、有機デバイス等の電極等として有用である。

パターニング基板としては導電性基板上に、導電性ポリマーの溶液を用いて、フレキソ 印刷、印刷法、インクジェット法等の印刷法で所望の領域のみに導電性ポリマーの層から なる導体パターンを形成して製造されたものが知られているが、精度がいまだ十分ではな い。 このような問題を解決するため、本発明者等により、導電性基板上に、有機ポリシ ラン層を形成し、その所望の領域に放射線を照射することにより、当該領域の有機ポリシ ランを酸化させるとともに電解重合によりその領域の有機ポリシランを除去しつつ導電性 ポリマーと置き換えることにより導体パターンを形成することにより得られるパターニン グ基板が提案されている (特許文献 1 参照)。

[0003]

【特許文献1】特開平7-249317

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0004]

しかしながら、この基板は、電解重合を用いている点から、その製造工程が複雑であり 、工業的製法としては、必ずしも十分とはいえない。

本発明の目的は、導電性ポリマーからなる導体パターンを有するパターニング基板であ って、高精度で、簡便に、生産性よく製造することができるパターニング基板を提供する ことにある。

【課題を解決するための手段】

[0005]

すなわち、本発明は、

導体パターンを有するパターニング基板であって、

導電性基板(A)上に有機ポリシランからなる層(B)を形成し、

該層(B)の所定領域に、放射線を照射して、

当該領域の層 (B) を構成する有機ポリシランを酸化させ、

その後、少なくとも層 (B) の当該領域の上に、導電性ポリマーと水および/または親水 性溶媒とを含有する溶液を塗布することにより導電性ポリマーを含有する層(C)を形成 するとともに、上記領域の層(B)に導電性ポリマーを含浸させることにより、層(C) と基板(A)とを導通させることにより調整される導体パターンを有するパターニング基 板を提供するものである。

【発明の効果】

[0006]

本発明のパターニング基板は、高精度で、簡便に、生産性よく製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0007]

本発明に用いる導電性基板(A)としては、有機デバイスに電荷を供給するのに十分な 導電性を示す材料で形成されたものであれば、特に限定されないが、

好ましくは金、白金、銅、アルミニウム等の金属板や金属箔、金、白金、アルミニウム等 の金属を蒸着したガラス基板やプラスティック基板、酸化インジウム錫(ITO)、酸化 錫(SnO_2)、酸化亜鉛(ZnO_2)などの透明電極を形成したガラス基板やプラステ

出証特2005-3017092

ィック基板などが挙げられる。特に好ましくはITOを形成したガラス基板またはプラス ティック基板、あるいは金、白金、アルミニウム等の金属を蒸着したガラス基板またはプ ラスティック基板である。

[0008]

本発明においては、まず、導電性基板(A)上に有機ポリシランからなる層(B)が形 成される。

層 (B) に用いられる有機ポリシランとしては文献(Chemical Review vol. 89, (1989) 1 359)に記載されているものなど既に知られている溶媒可溶性の有機ポリシランまたはその 誘導体であれば特に制限はなく使用できるが、放射線照射による被酸化性に優れた有機ポ リシランが好ましく、例えばポリジアルキルシラン、ポリアルキルアリールシラン、ポリ ジアリールシランなどがあげられる。ここにアルキル基としては炭素数1~20のものが 好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シク ロヘキシル基等が例示され、メチル基、エチル基が特に好ましい。アリール基としては炭 素数6~60でありが好ましく、該アルキル基はアルキル基、アルコキシ基などの置換基 を有していてもよく、フェニル基、ナフチル基等が例示され、フェニル基が特に好ましい 。有機ポリシランは、単一の繰り返し単位からなるホモポリマーでも複数の繰り返し単位 からなるコポリマーでもよい。

有機ポリシランの具体例としては、ポリメチルフェニルシラン、ポリエチルフェニルシラ ン、ポリエチルナフチルシラン、ポリメチルプロピルシラン、ポリメチルー t ーブチルシ ラン、ポリジフェニルシラン、ポリメチルトリルシラン、ポリメチルフェニルーコーエチ ルプロピルシラン、ポリメチルフェニル-コージフェニルシランがあげられる。

[0009]

有機ポリシランの分子量は均質な薄膜が得られれば特に限定はないが、通常 1×10^3 から $1 imes 10^7$ の範囲の重量平均分子量を有するものが好ましく、特に好ましくは1 imes 10⁴ から5×10⁶ の範囲である。

[0010]

層(B)には、必要により更に放射線照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)を 含有されいてもよい。光酸発生剤としては、化学増感レジストの成分として公知のものを 用いることができ、例えば特開平05-23038記載のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、ヒト ロベンジル化合物、ナフトキノンジアジド化合物、オニウム塩または塩素含有有機化合物 が例示される。

[0011]

上記層(B)を形成させる方法としては、有機ポリシランを有機溶媒に溶解させた溶液 を使用してのスピンコーティング法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法 、ロールコート法、インクジェット法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法等により塗布 する方法が例示される。溶液または混合液をスピンコーティング法、キャスティング法、 ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、インクジェット法等の塗布法により成 膜するのが好ましい。

[0012]

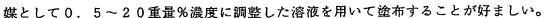
有機ポリシランを溶解させる有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン 等の芳香族系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロ ホルム等のハロゲン系溶媒が挙げられる。

[0013]

上記層(B)の膜厚は、後の段階で、有機ポリシランに放射線を照射する条件、導電性ポ リマーを含浸させる条件により適した膜厚が選択されればよく特に制限はない

。たとえば、層 (B) の膜厚として、 $5 \text{ nm} \sim 1 \mu \text{ mが好ましく}$ 、より好ましくは $2 \text{ 0} \sim$ 200 n m である。

塗布法により成膜する場合には、層 (B) の膜厚は使用する有機ポリシランの性質によ って異なるが、溶液濃度によって調整することができる。例えば、有機ポリシランとして 分子量10⁴程度のポリメチルフェニルシランを使用する場合においては、トルエンを溶 出証特2005-3017092



[0014]

次に、該層(B)の所定領域に、放射線を照射して、当該領域の層(B)を構成する有機ポリシランを酸化させる。

[0015]

ここで、照射する放射線としては用いる有機ポリシランの極大吸収付近の波長を有する紫外線およびそれより高いエネルギーを有した電子線または電磁波、例えば短波長の紫外線、X線であれば特に制限はない。有機ポリシランの極大吸収付近の波長を有する紫外線が最も好ましい。

[0016]

また、上記所定の領域に放射線を照射する方法としては、シャドウマスクパターンを通して照射する方法、レーザー光線、電子線をスキャニングする方法などがあげられるが、生産性の観点からシャドウマスクパターンを通して照射する方法が好ましい。

また照射は、該層 (B) 側から照射してもよいし、該層 (A) が透明または半透明な場合は該層 (A) 側から照射してもよく、該層 (B) 側から照射するのが好ましい。また、該層 (B) の面に対して、垂直方向から行うことが好ましい。

なお、放射線の照射量は有機ポリシランの性質、膜厚などによってきまるものであり、一 義的に決めることはできないが、照射した領域の膜厚方向の全域にわたって酸化されるだ けの量を照射することが好ましい。

[0017]

かかる放射線の照射により、照射領域の有機ポリシランが酸化されることにより親水化され、一方、非照射部分は元の有機ポリシランのまま残る。

従って、シャドウマスクパターンを通して照射する場合には、例えば、使用したパターンマスク形状、即ち、パターンマスクの放射線透過部分に対応する部分のみが酸化される。

[0018]

放射線を照射する雰囲気としては、有機ポリシランの酸化促進の点で、大気中であること が好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 9]$

その後、少なくとも層 (B) の上記の放射線の照射領域上に導電性ポリマーと水および/または親水性溶媒とを含有する溶液を塗布することにより導電性ポリマーを含有する層 (C) を形成するとともに、当該領域の層 (B) に導電性ポリマーを含浸させて層 (C) と基板 (A) とを導通させることにより導電性ポリマーを含む導体パターンが調整される。ここに、導電性ポリマーと水および/または親水性溶媒とを含有する溶液には、分散液も含まれる。

[0020]

なお、導電性ポリマーは、層(B)の前記の放射線照射領域に存在することで足りるが、 有機ポリシランからなる層(B)の全面に存在させてもよい。生産性および基板表面の平 坦性の観点からは全面に存在させる方が好ましい。

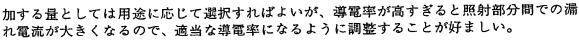
[0021]

用いる導電性ポリマーとしては、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよび その誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリアセンレンおよびその誘導体、ポリア リーレンおよびその誘導体、ポリアリーレンビニレンおよびその誘導体があげられ、溶液 状態で塗布し、薄膜を形成することが可能なものが好ましい。特にポリチオフェンおよび その誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体が好ましく、さらに好ましくはポリチオフェン ン誘導体であり、より具体的には、ポリ(3, 4ーオキシエチレンオキシチオフェン)が 好ましい。

[0022]

導電性ポリマーの導電率を制御するためにはドーパントを含有させたものが好ましく、ドーパントとして、ヨウ素、AsF₅、SbF₅、HBF₄などのルイス酸、過塩素酸などの無機酸、スルホン酸、ポリスルホン酸などの有機酸が好ましく、ポリスルホン酸が特に好ましい。添

出証特2005-3017092



[0023]

上記導電性ポリマー薄膜を形成させる方法としては、導電性ポリマーを水および/または親水性溶媒に溶解または分散させた溶液を使用してのスピンコーティング法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、インクジェット法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法等により塗布する方法が例示される。溶液または混合液をスピンコーティング法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、インクジェット法等の塗布法により成膜するのが好ましい。

[0024]

親水性溶媒としては、水との相互作用が大きく、親和性が高い液であれば特に制限はないが、水に対して親和性を示すヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、カルボニル基、スルホ基などの極性基を含む原子団を持つものが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の炭素数1~10のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、アセトン等のケトン類等を挙げることができ、また、これらは2種以上の混合物または水との混合物であってもよい。

[0025]

層 (C) の膜厚は、たとえば、5 n m か 6 5 0 0 n m が 好ましく、より 好ましくは 2 0 か 6 2 0 0 n m である。

膜厚は使用する導電性ポリマーの性質によって異なるが、塗布液の濃度によって調整することができる。

[0026]

層(C)の形成後には熱処理をすることが好ましく、大気中、窒素雰囲気中または真空中で加熱処理を行う方法があげられる。熱処理温度としては、導電性ポリマーの種類にもよるが、導電性ポリマーが分解、劣化しない範囲であれば特に制限はなく、例えば50℃から250℃の範囲が好ましく、より好ましくは100℃から200℃の範囲である。熱処理時間としては導電性ポリマーの種類、熱処理温度にもよるが、1分から10時間の範囲が好ましく、より好ましくは5分から2時間の範囲であり、さらに好ましくは10分から1時間の範囲である。

[0027]

なお、領域の層 (B) を構成する有機ポリシランを酸化させた後に、当該領域以外の層 (B) の表面を酸化して親水化させることが好ましい。これにより、未照射領域の有機ポリシラン薄膜表面の導電性を低下させると共に有機ポリシラン薄膜表面を親水化し、次の工程での導電性ポリマー層 (C) の形成に際し、層 (B) との密着性の向上が図られる。

[0028]

このような親水化のための方法としては、オゾンUV処理、酸素プラズマ処理または照射量を制限した放射線照射処理があげられるが、オゾンUV処理、酸素プラズマ処理が好ましい。処理の程度としては有機ポリシラン薄膜の極表面のみが親水化されればよいので、適度な条件を用いればよい。

[0029]

本発明の製造方法は、 導体パターンを有するパターニング基板の製造方法であって、 導電性基板 (A) 上に有機ポリシランからなる層 (B) を形成し、

該層(B)の所定領域に、放射線を照射して、

当該領域の層 (B) を構成する有機ポリシランを酸化させ、

るの後、少なくとも層 (B) の当該領域の上に導電性ポリマーと水および/または親水性溶媒とを含有する溶液を塗布することにより導電性ポリマーを含有する層 (C) を形成するとともに、当該領域の層 (B) に導電性ポリマーを含浸させることにより層 (C) と基板 (A) とを導通させることにより導体パターンを調整するパターニング基板の製造方法である。

[0030]

また、本発明のパターニング基板は、導電性基板(A)上に、有機ポリシランに放射線 を照射することにより生成する有機ポリシランの酸化物および導電性ポリマーを含有する 照射領域と、該有機ポリシランからなる非照射領域とからなる層(B)を有し、当該層 (B) の少なくとも当該照射領域の上に、該導電性ポリマーを含有する層 (C) を有すること を特徴とするパターニング基板であり、例えば、上記製造方法により製造することができ る。

[0031]

次に本発明のパターニング基板の用途について説明する。

本発明のパターニング基板は、例えば、文献(Semiconducting Polymers: Eds. G. Hadz iioannou and P.F. van Hutten (2000) WIELEY-VCH) に記載の有機エレクトロルミネッセ ンス素子、有機トランジスタ素子、有機光センサー、有機太陽電池、または文献(「応用 物理」Vol.64(1995),1036)に記載の光-光変換デバイス等として用い ることができる。

[0032]

本発明のパターニング基板を陽極として用い、その上に発光層、陰極電極を形成すること により有機エレクトロルミネッセンス素子を作成することができる。

[0033]

本発明のパターニング基板をゲート電極として用い、その上にゲート絶縁膜、有機半導 体膜、ソース電極、ドレイン電極を形成する、あるいは本発明のパターニング基板をソー ス電極およびドレイン電極として用い、その上に有機半導体膜、ゲート絶縁膜、ゲート電 極を形成することにより有機トランジスタ素子を作成することができる。

[0034]

本発明のパターニング基板を電極として用い、その上に光導電性有機薄膜、対向電極を 形成することにより有機光センサーまたは有機太陽電池を作成することができる。

[0035]

本発明のパターニング基板の上に、上記有機エレクトロルミネッセンス素子、有機光セ ンサーを組み合わせることにより、光一光変換デバイスを作成できる。

【実施例】

[0036]

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例によって制限 されるものではない。

[0037]

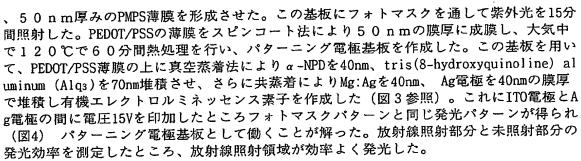
参考例 1

重量平均分子量70,000のポリメチルフェニルシラン(PMPS)のトルエン0.8wt. %溶液を用いてITOを成膜したガラス板にスピンコートし、50 nm厚みのPMPS薄膜を 形成させた。この基板を2枚作成し、一方の基板に高圧水銀ランプ(TOSCURE, Toshiba)で 紫外光を15分間照射した。これら紫外光照射および紫外光未照射2枚の基板に、導電性ポ リマーの親水性液として、ポリ (3, 4-オキシエチレンオキシチオフェン) /ポリスル ホン酸 (PEDOT/PSS) の分散液 (BAYTRON P, AI4083)に2-プロパノールを1:1の比率で 添加した塗布液を用い、スピンコート法により50nmの膜厚に成膜し、大気中で120 ℃で60分間熱処理を行い、パターニング電極基板の放射線照射部分と未照射部分に相当 する基板を作成した。これらの基板を用いて、PEDOT/PSS薄膜の上に真空蒸着法によりN, N' bis-(1-naphthyl)-N, N' diphenyl-1, 1 biphenyl 4, 4 diamine (α -NPD) \geq 100nm 堆積させ、さらにAg電極を40nmの膜厚で堆積した素子を作成した(図1)。これらの素子 のITO電極とAg電極の間に電圧を印可し、I-V特性を測定したところ(図2)、紫外光未照 射素子に比べて紫外光照射素子の方がよく電流が流れた。例えば20Vでの紫外光照射素 子と紫外光未照射素子の電流比は4.2倍となった。

[0038]

実施例1

PMPSのトルエン 0. 8wt. %溶液を用いてITOを成膜したガラス板にスピンコートし 出証特2005-3017092



[0039]

参考例 2

[0040]

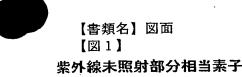
実施例2

実施例 1 と同様にして、スピンコート法により 5 0 n m厚みのPMPS薄膜を形成させる。この基板にフォトマスクを通して紫外光を15分間照射し、さらにその上に酸素プラズマ処理を施し有機ポリシラン表面を親水化する。PEDOT/PSSの薄膜をスピンコート法により 5 0 n mの膜厚に成膜し、大気中で 1 2 0 $\mathbb C$ で 6 0 分間熱処理を行い、パターニング電極基板を作成する。この基板を用いて、PEDOT/PSS薄膜の上に真空蒸着法により α -NPDを40nm、t ris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3)を70nm堆積させ、さらに共蒸着によりMg: Agを40nm、Ag電極を40nmの膜厚で堆積し有機エレクトロルミネッセンス素子を作成する。これにITO電極とAg電極の間に電圧15Vを印加したところ実施例 1 よりコントラストの高い、フォトマスクパターンと同じ発光パターンが得られる。

【図面の簡単な説明】

[0041]

- 【図1】本発明の参考例1で用いた素子の構造図である。
- 【図2】本発明の参考例1で用いた素子のI-V特性図である。
- 【図3】本発明の実施例1で用いたの素子の構造図である。
- 【図4】本発明の実施例1で用いた素子の発光パターン図である。
- 【図5】本発明の実施例1で用いた素子の発光効率図である。
- 【図 6】 本発明の参考例 2 で用いた素子の構造図である。
- 【図7】本発明の参考例2で用いた素子のI-V特性図である。



紫外線照射部分相当素子

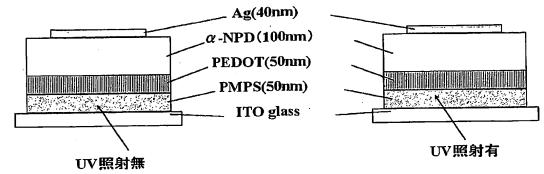


図1 参考例1で用いた素子の構造

【図2】

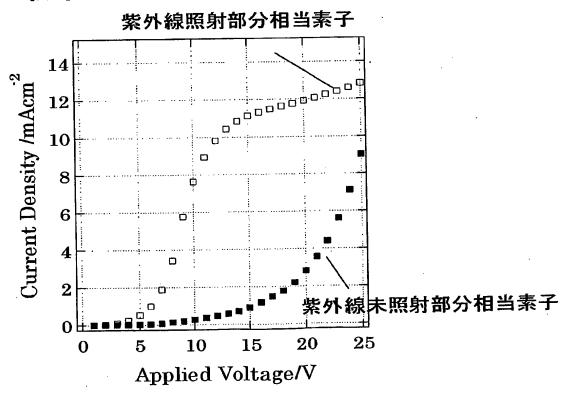


図2 参考例1で用いた素子のI-V特性

【図3】

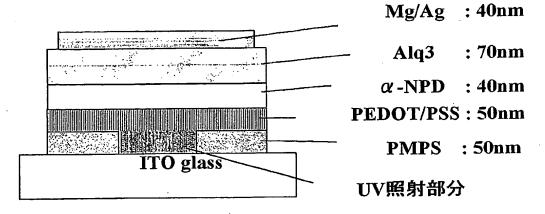


図3 実施例1で用いたの素子の構造

【図4】

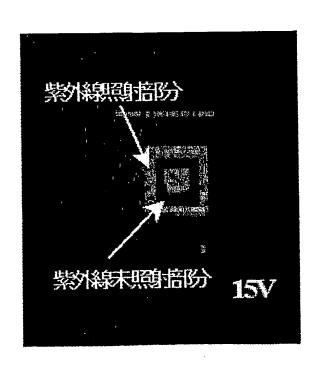


図4 実施列で用、小素子の発光や一ン

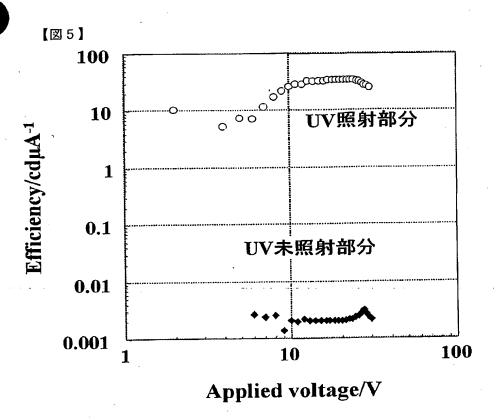


図5 実施例1で用いた素子の発光効率

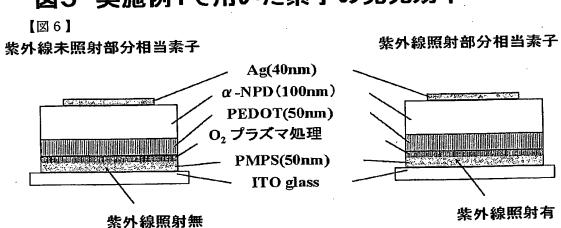


図6 参考例2で用いた素子の構造

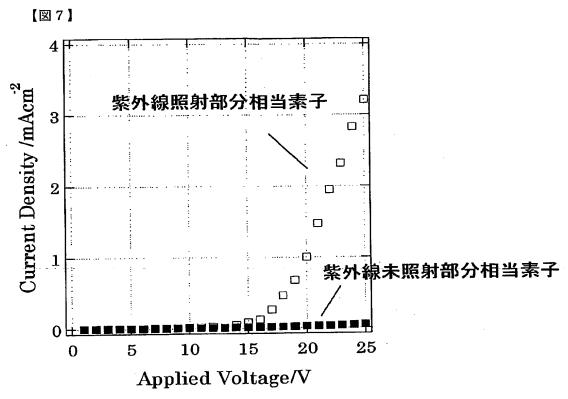


図7 参考例2で用いた素子のI-V特性



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 導電性ポリマーからなる導体バターンを有するパターニング基板であって、高精度で、簡便に、生産性よく製造することができるパターニング基板を提供する 【解決手段】

導体パターンを有するパターニング基板であって、

導電性基板 (A) 上に有機ポリシランからなる層 (B) を形成し、

該層(B)の所定領域に、放射線を照射して、

当該領域の層(B)を構成する有機ポリシランを酸化させ、

その後、少なくとも層(B)の当該領域の上に、導電性ポリマーと水および/または親水性溶媒とを含有する溶液を塗布することにより導電性ポリマーを含有する層(C)を形成するとともに、上記領域の層(B)に導電性ポリマーを含浸させることにより、層(C)と基板(A)とを導通させることにより調整される導体パターンを有するパターニング基板。

【選択図】

なし



特願2004-098502

出願人履歷情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録。

住所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社

2. 変更年月日 [変更理由]

2004年10月 1日

名称変更

住所変更

住 所

東京都中央区新川二丁目27番1号

氏 名

住友化学株式会社